

日本国特許庁

10/518005

JAPAN PATENT OFFICE

03.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 6月17日

出願番号  
Application Number:

特願2002-175187

[ST.10/C]:

[JP 2002-175187]

REC'D 18 JUL 2003

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

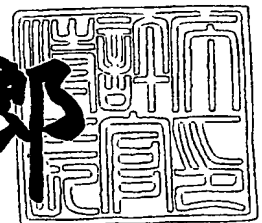
住友金属鉱山株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3053022

【書類名】 特許願

【整理番号】 02SMM140

【提出日】 平成14年 6月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C02F 1/72

【発明の名称】 燃焼排ガス浄化触媒及び浄化方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 杉山 正史

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 曾田 健吾

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 福島 孝一

【代理人】

【識別番号】 100083910

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 正緒

【電話番号】 03-5440-2736

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718839

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃焼排ガス浄化触媒及び浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素過剰の燃焼排ガス中の窒素酸化物をメタノールの存在下に還元除去する触媒であって、プロント型 $\beta$ ゼオライトからなることを特徴とする燃焼排ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記プロント型 $\beta$ ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～70であることを特徴とする、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化触媒。

【請求項3】 酸素過剰の燃焼排ガスを還元剤としてのメタノールの存在下にプロント型 $\beta$ ゼオライト触媒に接触させ、燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去することを特徴とする燃焼排ガス浄化方法。

【請求項4】 前記プロント型 $\beta$ ゼオライト触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～70であることを特徴とする、請求項3に記載の燃焼排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラー、ディーゼルエンジン発電機、またはディーゼルエンジン自動車からの排ガスのような、酸素濃度の高い燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物の除去に有効な排ガス浄化用触媒、並びにその触媒を使用する排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

工場、発電設備、自動車等から排出される各種の燃焼排ガス中には、燃焼生成物である水や二酸化炭素と共に、一酸化窒素や二酸化窒素などの窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が含まれている。 $\text{NO}_x$ は人体、特に呼吸器系に悪影響を及ぼすばかりでなく、地球環境保全の上から問題視される酸性雨の原因の1つとなっている。そのため、これら各種の燃焼排ガスから窒素酸化物を効率よく除去する技術の開発が望まれている。

## 【0003】

従来、酸素過剰雰囲気下で $\text{NO}_x$ を還元除去する方法としては、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 触媒を用い、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を還元剤として還元除去する方法がよく知られている。しかし、この方法においては、臭気が強く有害なアンモニアを用いるため取り扱いが容易でなく、また未反応のアンモニアの排出を防ぐために特別な装置を必要とし、設備が大型化することから、小規模な排ガス発生源や移動型発生源への適用には不向きであるうえ、経済性においても好ましいものではなかった。

## 【0004】

近年、酸素過剰の希薄燃焼排ガス中に残存する未燃焼の炭化水素を還元剤として用いることにより、 $\text{NO}_x$ の還元反応を促進させることができるという報告がなされた。この報告以来、 $\text{NO}_x$ の還元反応を促進するための触媒が種々開発され、例えば、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒などが、炭化水素を還元剤として用いる $\text{NO}_x$ の還元除去反応に有効であるとする数多くの報告がなされている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

このような炭化水素を還元剤として酸素過剰の燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去する触媒として、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒のほか、特開平4-284848号公報には0.1~4重量%のCu、Fe、Cr、Zn、Ni、又はVを含有するアルミナ若しくはシリカーアルミナからなる還元触媒が報告されている。

## 【0006】

また、Ptをアルミナに担持した触媒を用いると、 $\text{NO}_x$ の還元反応が200~300℃程度の低温領域で進行することが、特開平4-267946号公報、特開平5-68855号公報、特開平5-103949号公報などに報告されている。しかしながら、これらの貴金属担持触媒は、還元剤である炭化水素の燃焼反応が過度に促進されたり、地球温暖化の原因物質の1つとされている $\text{N}_2\text{O}$ が多量に副生するため、無害な $\text{N}_2$ への還元反応を選択的に進行させることが困難

であったりするという欠点を有していた。

【0007】

更に、特開平4-281844号公報には、アルミナなどに銀を担持した触媒が、酸素過剰雰囲気下で炭化水素を還元剤として、 $\text{NO}_x$ の還元反応を選択的に進行させることが開示されている。その後、銀を含有する触媒を用いる類似の $\text{NO}_x$ の還元除去方法が、特開平4-354536号公報、特開平5-92124号公報、特開平5-92125号公報、及び特開平6-277454号公報などに開示されている。

【0008】

しかし、上記した従来の脱硝触媒を用いた燃焼排ガスの浄化方法は、硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中では $\text{NO}_x$ の除去性能が低下しやすく、実用的な耐久性が不十分であるという問題があった。また、 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温の場合、 $\text{NO}_x$ の除去性能が低下しやすいという問題もあった。

【0009】

本発明は、このような従来の事情に鑑み、硫黄酸化物を含む燃焼排ガスにおいても優れた $\text{NO}_x$ の除去性能と耐久性を有し、燃焼排ガス温度が $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しない、実用性に優れた燃焼排ガス浄化触媒、及びそれを用いた燃焼排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、酸素過剰の燃焼排ガス中の窒素酸化物をメタノールの存在下に還元除去する触媒であって、プロント型 $\beta$ ゼオライトからなることを特徴とする燃焼排ガス浄化触媒を提供するものである。

【0011】

また、本発明が提供する燃焼排ガス浄化方法は、酸素過剰の燃焼排ガスを還元剤としてのメタノールの存在下にプロント型 $\beta$ ゼオライト触媒に接触させ、燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去することを特徴とする。

【0012】

上記本発明の燃焼排ガス浄化触媒及び燃焼排ガス浄化方法においては、前記プ

ロント型 $\beta$ ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20~70であることとが好ましい。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、酸素過剰な燃焼排ガス中の窒素酸化物をメタノールの存在下に還元除去する触媒として、プロント型 $\beta$ ゼオライトを用いる。ゼオライトには、 $\beta$ 型のほかにも、Y型、L型、ZSM-5型、モルデナイト型など多くの種類があるが、その内でも $\beta$ ゼオライトを水素化したプロトン型 $\beta$ ゼオライトが硫酸化物を含む燃焼排ガスの浄化に極めて有効であることが分った。

#### 【0014】

$\beta$ ゼオライトをプロント型にするには、例えば、硝酸アンモニウム水溶液等で処理してアンモニウム型とし、その後焼成してアンモニアを揮散させることによってプロント型にすることができる。尚、プロトン型 $\beta$ ゼオライトは成形加工が可能であり、用途に応じて種々の形状の触媒とすることができる。

#### 【0015】

プロトン型 $\beta$ ゼオライト及びその元となる $\beta$ ゼオライトのシリカ( $\text{SiO}_2$ )/アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )比は、 $\text{NO}_x$ を除去する脱硝性能の点から、モル比で20~70の範囲が好ましい。このモル比が40を超えて大きくなるほど脱硝性能が低下しやすく、また熱や水蒸気に対する安定性などを考慮すると、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は20~40の範囲が更に好ましい。

#### 【0016】

上記プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒は、従来から知られている成形方法によって、球状、ハニカム状、ペレット状等の種々の形状に成形することができる。これらの形状及び大きさ等は、触媒の使用条件に応じて任意に選択すればよい。また、燃焼排ガスの流れ方向に対して多数の貫通孔を有する耐火性一体構造の支持基体の表面に、プロトン型 $\beta$ ゼオライトをウォッシュコート法等により被覆して触媒とすることもできる。

#### 【0017】

窒素酸化物を還元除去する燃焼排ガスの浄化方法においては、上記した本発明

のプロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒に、燃焼排ガスをメタノールの存在下で接触させれば良い。還元剤として燃焼排ガス中に添加するメタノールの量は、操業上求められる脱硝率及びランニングコスト等に応じて適宜選択すればよいが、通常は窒素酸化物に対するモル比として0.5～5程度が好ましい。

#### 【0018】

希薄空燃比で運転される内燃機関からの燃焼排ガスは、一般に、CO、HC（炭化水素）及び $H_2$ といった還元性成分と、 $NO_x$ 及び $O_2$ といった酸化性成分とを含有するが、両者相互の完全な酸化還元反応に必要な化学量論量よりも過剰量の酸素を含有している。このような酸素過剰の燃焼排ガスがメタノールの存在下に本発明の触媒と接触することにより、 $NO_x$ は $N_2$ と $H_2O$ に還元分解される。

#### 【0019】

本発明の触媒を用いた排ガス浄化方法におけるガス空間速度（SV）は、特に限定されるものではないが、1,000～100,000/hとすることが好ましい。また、燃焼排ガスの温度が300～400℃程度の比較的低温であっても、窒素酸化物の優れた除去性能が得られる。

#### 【0020】

尚、本発明方法で燃焼排ガスを処理した場合には、反応条件によっては未燃焼のメタノールや不完全燃焼生成物が排ガス中に排出される場合がある。このような場合には、上記本発明の脱硝触媒通過後の排ガスを酸化触媒、例えばPt、Pd系の貴金属担持触媒に接触させて、未燃焼成分を除去することができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

市販の $NH_4$ 型 $\beta$ ゼオライト（ $SiO_2/Ai_2O_3$ モル比27）を、450℃で5時間焼成してプロント型 $\beta$ ゼオライトを得た。これを加圧成型した後、粉碎して粒度を350～500 $\mu m$ に整粒し、本発明の触媒1とした。また、市販の $NH_4$ 型 $\beta$ ゼオライト（ $SiO_2/Ai_2O_3$ モル比37）を用いた以外は上記と同様にして、本発明の触媒2を得た。

#### 【0022】



比較例として、下記する触媒C1～C4を作製した。即ち、触媒C1は、市販の $\text{NH}_4$ 型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比75) を、 $450^\circ\text{C}$ で5時間焼成して得たプロント型ゼオライトである。触媒C2は、市販の $\text{NH}_4$ 型モルデナイト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比20) を、 $450^\circ\text{C}$ で5時間焼成して得たプロント型モルデナイトである。また、触媒C3は、市販の $\text{NH}_4$ 型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比37) を、 $450^\circ\text{C}$ で5時間焼成して得たプロント型ZSM-5である。

#### 【0023】

比較例の触媒C4としては、100gのイオン交換水に酢酸コバルト四水和物1.3gを溶解し、この溶液に上記触媒1と同様にして得たプロント型 $\beta$ ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比27) 10gを分散させ、温度を $60^\circ\text{C}$ に維持して12時間攪拌した。その後、濾過及び水洗を行い、 $110^\circ\text{C}$ で通風乾燥した後、空気中にて $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成して、Co担持プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒C4を得た。尚、この触媒C4のコバルト量は、金属換算で触媒全体の2.7重量%であった。

#### 【0024】

上記した本発明の触媒1～2及び比較例の触媒C1～C4を、それぞれ内径15mmのステンレス製反応管に充填して触媒体を形成し、これを常圧固定床流通反応装置に装着した。この反応管内に、モデル燃焼排ガスとして $\text{NO}:1,000\text{ppm}$ 、 $\text{O}_2:10\%$ 、メタノール: $1,500\text{ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O}:10\%$ 、 $\text{SO}_2:100\text{ppm}$ 、残部: $\text{N}_2$ からなる混合ガスを、空間速度 $30,000/\text{h}$ の条件で供給して、各触媒の脱硝性能を評価した。その際、ガス温度を $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ と変化させた。

#### 【0025】

尚、反応管出口のガス組成の分析については、 $\text{NO}_x$ の濃度は化学発光式 $\text{NO}_x$ 計で測定し、 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度はPorapak Qカラムを装着したガスクロマトグラフ・熱伝導度検出器を用いて測定した。いずれの触媒の場合も、反応管の出口ガス中に $\text{N}_2\text{O}$ は殆ど認められなかった。触媒の $\text{NO}_x$ の除去性能としての脱硝率は、下記の数式1に従って算出した。

【0026】

【数1】

反応管入口NO<sub>x</sub>濃度－反応管出口NO<sub>x</sub>濃度

$$\text{脱硝率 (\%)} = \frac{\text{反応管入口NO}_x\text{濃度} - \text{反応管出口NO}_x\text{濃度}}{\text{反応管入口NO}_x\text{濃度}} \times 100$$

【0027】

上記触媒1～2及び触媒C1～C4の脱硝率を、下記表1に示した。この結果から明らかなように、本発明の触媒1～2は比較例の触媒C1～C4に比べて、硫黄酸化物が多量に存在する燃焼排ガスにおいても、また300～400℃の比較的低温においても、NO<sub>x</sub>の除去性能に優れていることが分る。尚、プロトン型βゼオライトであっても、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が75の触媒C1は、脱硝率が極めて小さいことが分る。

【0028】

【表1】

触 媒	脱 硝 率 (%)		
	300℃	350℃	400℃
触媒1 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =27)	64	88	95
触媒2 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =37)	59	81	90
触媒C1 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =75)	18	27	35
触媒C2 (モルテナイト)	22	46	56
触媒C3 (ZSM-5)	17	32	51
触媒C4 (Co+βゼオライト)	42	66	67

(注) 触媒C1～C4は比較例である。

【0029】

次に、触媒の耐久性評価として、上記した本発明の触媒1と比較例の触媒C2～C4を用い、以下のごとく評価した。即ち、上記と同様に構成した各反応管内に、モデル燃焼排ガスとしてNO:1,000ppm、O<sub>2</sub>:10%、メタノール:1,500ppm、H<sub>2</sub>O:10%、SO<sub>2</sub>:1,000ppm、残部:N<sub>2</sub>からなる混合ガスを、ガス温度350℃、空間速度3,000/hの条件で20時間供給した。

## 【0030】

この耐久試験の後、各反応管内に、 $\text{SO}_2$ 濃度を100ppmとした以外は上記組成と同じモデル燃焼排ガスを供給し、上記と同様にして脱硝率を求めた。得られた結果を、下記表2に示した。

## 【0031】

【表2】

触 媒	脱硝率 (%)	
	耐久試験前	耐久試験後
触媒1 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=27$ )	88	83
触媒C2 (モルデナイト)	46	41
触媒C3 (ZSM-5)	32	30
触媒C4 (Co+ $\beta$ ゼオライト)	66	54

(注) 触媒C2～C4は比較例である。

## 【0032】

この結果から分るように、高濃度の $\text{SO}_2$ を含む燃焼排ガスによる20時間の耐久試験後においても、本発明のプロント型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒1は高い活性を維持し、耐久性に優れている。尚、比較例の触媒では、プロント型モルデナイトの触媒C2及びプロント型ZSM-5の触媒C3は良好な耐久性を有するが、Co担持プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒C4は耐久性に劣っていることが分る。

## 【0033】

## 【発明の効果】

本発明によれば、優れた $\text{NO}_x$ の除去性能と耐久性を兼ね備えた燃焼排ガス浄化触媒を提供することができ、この触媒を用いて酸素過剰の希薄燃焼排ガスから $\text{NO}_x$ を効率よく除去することができる。しかも、本発明の燃焼排ガス浄化触媒は、多量の硫黄酸化物を含む燃焼排ガスにおいても高い脱硝率を示し、燃焼排ガス温度が300℃～400℃程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しないため、極めて実用性に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄酸化物を含む燃焼排ガスにおいても優れた $\text{NO}_x$ の除去性能と耐久性を有し、燃焼排ガス温度が $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しない、実用性に優れた燃焼排ガス浄化触媒、及びそれを用いた燃焼排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 触媒としてプロント型 $\beta$ ゼオライトを用い、酸素過剰の燃焼排ガスを還元剤としてのメタノールの存在下に接触させて、燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去する。燃焼排ガス浄化触媒であるプロント型 $\beta$ ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $20 \sim 70$ であることが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183303]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区新橋5丁目11番3号

氏 名 住友金属鉱山株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**